

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-074157

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl. H01G 9/028
H01G 9/00

(21)Application number : 10-057853 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.03.1998 (72)Inventor : HASHIMOTO EMIKO
TANAHASHI MASAKAZU
HAYASHI CHIHARU

(30)Priority

Priority number : 09159707 Priority date : 17.06.1997 Priority country : JP

(54) ELECTROLYTIC CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a conductive high-molecular layer uniformly inside pores so as to improve an electrolytic capacitor in capacitance attainment rate by a method, wherein a conductive high-molecular layer as a cathode is preferentially formed on the surfaces of pores inside a porous anode metal where a dielectric layer is formed.

SOLUTION: When a conductive high-molecular layer is formed through a chemical oxidation polymerization method, a valve metal porous body where a dielectric layer is formed is dipped into a solution which contains a monomer, oxidizing agent, and dopant, and then the porous body temperature or inside temperature is kept higher than that of the solution, while the porous body is kept in the solution or after it is pulled out from the solution, whereby a chemical oxidation polymerization reaction rate is set higher inside the porous body than at the outside. Monomer is accelerated and is preferentially and effectively polymerized in the pores of the porous body, whereby a conductive high-molecular layer can be formed sufficiently even to the center pores of the porous body, and an electrolytic capacitor of this constitution can be improved in capacitance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3416050

[Date of registration] 04.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-74157

(43)公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51)Int.Cl.⁸H 0 1 G 9/028
9/00

識別記号

F I

H 0 1 G 9/02

3 3 1 H

3 3 1 G

9/24

A

審査請求 未請求 請求項の数37 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平10-57853

(22)出願日 平成10年(1998) 3月10日

(31)優先権主張番号 特願平9-159707

(32)優先日 平 9 (1997) 6 月17日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 橋本 恵美子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 棚橋 正和

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 林 千春

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 電解コンデンサおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 陰極としての導電性高分子層を、誘電体層を形成した陽極金属の多孔体の内部の空孔表面に優先的に形成することにより、空孔内に均質に形成し容量達成率を向上させることを目的とする。

【解決手段】 化学酸化重合法で導電性高分子層を形成する際に、まずモノマー、酸化剤及びドーパントを含む溶液中に誘電体層を形成した弁金属多孔体を浸漬し、その後多孔体を溶液中に浸漬したままあるいは多孔体を引き上げた後、多孔体あるいは多孔体内部の温度を多孔体外部の溶液温度より高く保持することにより、多孔体内部の化学酸化重合反応速度を外部の重合反応速度より速くする。多孔体の空孔内でのモノマーの重合を促進して、優先的に且つ効率的に空孔内部で重合させ、これにより、多孔体の中心部まで内部の空孔に充分導電性高分子層を形成することができ、容量達成率を向上させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極が弁金属多孔体であり、誘電体層が該弁金属の酸化物層であり、且つ、陰極がドーパントを含む導電性高分子層である電解コンデンサの製造方法であって、

前記導電性高分子層が、そのモノマーを重合可能な酸化剤とドーパントを含む溶液中で重合させてなるポリマー層であって、

前記導電性高分子層の形成方法が、モノマーと酸化剤とドーパントとを含む溶液中に、前記誘電体層を形成した弁金属多孔体を浸漬し、その後該多孔体を該溶液中に浸漬したまま、多孔体若しくは多孔体内部の温度を多孔体外部の前記溶液温度より高く保持して、多孔体内部の重合反応を溶液中の重合反応より速くして多孔体内部に導電性ポリマーを形成することを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

【請求項 2】 前記多孔体若しくは多孔体内部の温度を多孔体外部の溶液温度より 10℃以上高くすることを特徴とする請求項 1 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 3】 前記多孔体内部の重合反応速度が該溶液中での重合反応速度の 2 倍以上である請求項 1 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 4】 前記多孔体若しくは多孔体内部の加熱方法が、多孔体内部に接続したリード部分を熱伝導媒体として加熱することを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 5】 陽極が弁金属多孔体であり、誘電体層が該弁金属の酸化物層であり、陰極がドーパントを含む導電性高分子層である電解コンデンサの製造方法であって、

前記導電性高分子層が、そのモノマーを重合可能な酸化剤とドーパントを含む溶液中で重合させてなるポリマー層であって、

前記導電性高分子層の形成方法が、モノマーと酸化剤とドーパントとを含む溶液中に、前記誘電体層を形成した弁金属多孔体を浸漬し多孔体内部に溶液を含浸させた後、多孔体を溶液より引き上げて前記溶液温度より高い温度に保持して重合反応を促進させ、前記多孔体内部に導電性ポリマー層を形成することを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

【請求項 6】 前記浸漬する溶液中での 1 時間あたりのポリマー析出重量が配合モノマー重量に対して 10%以下である請求項 5 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 7】 前記溶液を含浸させた弁金属多孔体を前記溶液温度より高い温度で保持する際の雰囲気、前記溶液のその温度での飽和蒸気圧の 70%以上の溶媒蒸気を含む雰囲気であることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 8】 前記多孔体に前記溶液を含浸させる操作と、引き上げ後に前記溶液より高い温度でモノマーを重

合させる操作と、を複数回繰り返すことを特徴とする請求項 5、6 又は 7 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 9】 前記多孔体を前記溶液より引き上げ、前記溶液温度より高い温度に保持する際の加熱方法が、多孔体内部に接続するリード部分を熱伝導媒体として多孔体を加熱することを特徴とする請求項 5 ないし 8 何れかに記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 10】 陽極が弁金属多孔体であり、誘電体層が該弁金属の酸化物層であり、且つ、陰極がドーパントを含む導電性高分子層である電解コンデンサの製造方法であって、

前記導電性高分子層が、そのモノマーを重合可能な酸化剤とドーパントを含む溶液中で重合させてなるポリマー層であって、

前記導電性高分子層の形成方法が、前記誘電体層を形成した弁金属多孔体を予め反応用の素子ケースに収納した後、少なくともいずれか一方にドーパントを含有させたモノマー溶液と酸化剤溶液とを、素子ケースに同時あるいは混合後注入することにより多孔体内部および外部に導電性ポリマー層を形成することを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

【請求項 11】 前記素子ケースにモノマー溶液と酸化剤溶液を混合後注入するまでのポリマー析出重量が仕込みモノマー量の 10%以下であることを特徴とする請求項 10 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 12】 前記モノマー溶液および酸化剤溶液を前記素子ケースに注入した後、多孔体の温度を注入前の溶液温度より高くして重合反応を促進させて、導電性ポリマー層を形成することを特徴とする請求項 10 又は 11 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 13】 前記の多孔体の加熱方法が、多孔体内部に接続したリード部分を熱伝導媒体として加熱することを特徴とする請求項 10、11 又は 12 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 14】 前記重合反応により前記ドーパントを含む導電性ポリマー層を形成する操作を複数回繰り返すことを特徴とする請求項 10 ないし 13 いずれかに記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 15】 前記素子ケースの内容積が前記弁金属多孔体素子サイズの 1 倍を超え 4 倍以下であることを特徴とする請求項 10 ないし 14 いずれかに記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 16】 前記ドーパントの少なくとも一種が有機酸系であり、前記ドーパントを含む当該導電性ポリマー層を形成するに先立って、前処理として、有機酸系のドーパントを含有しない導電性ポリマー層を前記多孔体内部に予め形成することを特徴とする請求項 1 ないし 15 いずれかに記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 17】 前記前処理が、モノマーと酸化剤とを含有有機酸系のドーパントを含まない溶液中に前記誘電

体層を形成した弁金属多孔体を浸漬し、多孔体内部に重合反応により前記有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層を形成することを特徴とする請求項 16 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 18】 前記前処理が、いずれも有機酸系のドーパントを含まないモノマー溶液と酸化剤溶液とに前記誘電体層を形成した弁金属多孔体を交互浸漬し、多孔体内部に重合反応により前記有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層を形成することを特徴とする請求項 16 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 19】 前記前処理が、モノマーと酸化剤とを含有有機酸系のドーパントを含まない溶液中に、前記誘電体層を形成した弁金属多孔体を浸漬し、その後、多孔体若しくは多孔体内部の温度を多孔体外部の前記溶液温度より高くすることにより、多孔体内部の重合反応を外部の重合反応より速くして、多孔体内部に前記有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層を形成することを特徴とする請求項 16 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 20】 前記前処理が、モノマーと酸化剤とを含有有機酸系のドーパントを含まない溶液中に、誘電体層を形成した弁金属多孔体を浸漬し多孔体内部に溶液を含浸させた後、多孔体を溶液より引き上げ、前記溶液温度より高い温度に保持して重合反応を促進させることにより、多孔体内部に前記有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層を形成することを特徴とする請求項 16 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 21】 前記前処理における多孔体若しくは多孔体内部の加熱方法が、多孔体内部に接続したリード部分を熱伝導媒体として加熱することを特徴とする請求項 19、20 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 22】 前記前処理が、前記重合反応により前記有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層を形成する操作を複数回繰り返すことを特徴とする請求項 16 ないし 21 いずれかに記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 23】 陽極が弁金属多孔体であり、誘電体層が弁金属の酸化物層であり、陰極がドーパントを含む導電性高分子層である電解コンデンサの製造方法であって、

前記導電性高分子層が、そのモノマーを重合可能な酸化剤とドーパントとを含む溶液中で重合させてなる導電性ポリマー層であって、

前記導電性高分子層の形成方法が、まず前処理として、モノマーと酸化剤とドーパントを含む溶液中に、前記誘電体層を形成した弁金属多孔体を浸漬し、その後、多孔体あるいは多孔体内部の温度を多孔体外部の前記溶液温度より高くすることにより、多孔体内部の重合反応を外部の重合反応より速くして多孔体内部にドーパントを含む導電性ポリマー層を形成した後、本処理によりドーパ

ントを含む導電性ポリマー層をさらに形成することを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

【請求項 24】 陽極が弁金属多孔体であり、誘電体層が弁金属の酸化物層であって、陰極がドーパントを含む導電性高分子層からなる電解コンデンサの製造方法であって、

前記導電性高分子層が、そのモノマーを重合可能な酸化剤とドーパントを含む溶液中で重合させてなるポリマー層であって、

10 前記ドーパントの少なくとも一種が有機酸系であり、前記導電性高分子層の形成方法が、前処理として、モノマーと酸化剤とを含有有機酸系のドーパントを含まない溶液中に、前記誘電体層を形成した弁金属多孔体を浸漬し、その後、多孔体若しくは多孔体内部の温度を多孔体外部の前記溶液温度より高くすることにより、多孔体内部の重合反応を外部の重合反応より速くして多孔体内部に有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層を形成した後、本処理により有機酸系のドーパントを含む導電性ポリマー層を該有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層上に形成することを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

【請求項 25】 陽極が弁金属多孔体であり、誘電体層が弁金属の酸化物層であって、陰極がドーパントを含む導電性高分子層からなる電解コンデンサの製造方法であって、

前記導電性高分子層が、そのモノマーを重合可能な酸化剤とドーパントを含む溶液中で重合させてなるポリマー層であって、

30 前記ドーパントの少なくとも一種が有機酸系であり、前記導電性高分子層の形成方法が、前処理 1 として、モノマーと酸化剤とを含有有機酸系のドーパントを含まない溶液中に、前記誘電体層を形成した弁金属多孔体を浸漬し、その後、多孔体若しくは多孔体内部の温度を多孔体外部の前記溶液温度より高くすることにより、多孔体内部の重合反応を外部の重合反応より速くして多孔体内部に有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層を形成した後、前処理 2 として、モノマーと酸化剤と有機酸系のドーパントとを含む溶液中に前処理 1 後の弁金属多孔体を浸漬し、その後、多孔体若しくは多孔体内部の温度を多孔体外部の前記溶液温度より高くすることにより、多孔体内部の重合反応を外部の重合反応より速くして前処理 1 で形成した該有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層上に有機酸系のドーパントを含む導電性ポリマー層を形成した後、本処理により有機酸系のドーパントを含む導電性ポリマー層をさらに形成することを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

【請求項 26】 陽極が弁金属であり、誘電体層が弁金属の酸化物層であり、陰極がドーパントを含む導電性高分子層である電解コンデンサの製造方法であって、

50 前記導電性高分子層が、そのモノマーを重合可能な酸化

剤とドーパントを含む溶液中で重合させてなるポリマー層であって、

前記導電性高分子層の形成方法が、前処理として、モノマーと酸化剤とドーパントとを含む溶液中に、前記誘電体層を形成した弁金属多孔体を浸漬して多孔体内部に溶液を含浸させた後、多孔体を溶液より引き上げ、前記溶液温度より高い温度に保持して重合反応を促進させることにより、多孔体内部にドーパントを含む導電性ポリマー層を形成した後、本処理によりドーパントを含む導電性ポリマー層をさらに形成することを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

【請求項 27】 陽極が弁金属であり、誘電体層が弁金属の酸化物層であり、陰極がドーパントを含む導電性高分子層である電解コンデンサの製造方法であって、前記導電性高分子層が、そのモノマーを重合可能な酸化剤とドーパントを含む溶液中で重合させてなる導電性ポリマー層であって、前記ドーパントの少なくとも一種が有機酸系であり、前記導電性高分子層の形成方法が、前処理として、モノマーと酸化剤を含み有機酸系のドーパントを含まない溶液中に、前記誘電体層を形成した弁金属多孔体を浸漬し多孔体内部に溶液を含浸させた後、多孔体を溶液より引き上げ、前記溶液温度より高い温度に保持して重合反応を促進させることにより、多孔体内部に有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層を形成した後、本処理により有機酸系のドーパントを含有する導電性ポリマー層を該有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層上に形成することを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

【請求項 28】 陽極が弁金属であり、誘電体層が弁金属の酸化物層であり、陰極がドーパントを含む導電性高分子層である電解コンデンサの製造方法であって、前記導電性高分子層が、そのモノマーを重合可能な酸化剤とドーパントを含む溶液中で重合させてなる導電性ポリマー層であって、前記ドーパントの少なくとも一種が有機酸系であり、前記導電性高分子層の形成方法が、前処理 1 として、モノマーと酸化剤を含み有機酸系のドーパントを含まない溶液中に、前記誘電体層を形成した弁金属多孔体を浸漬し多孔体内部に溶液を含浸させた後、多孔体を溶液より引き上げ、前記溶液温度より高い温度に保持して重合反応を促進させることにより、多孔体内部に有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層を形成した後、前処理 2 として、モノマーと酸化剤と有機酸系のドーパントとを含む溶液中に、前処理 1 後の弁金属多孔体を浸漬し多孔体内部に溶液を含浸させた後、多孔体を溶液より引き上げ、前記溶液温度より高い温度に保持して重合反応を促進させることにより、前処理 1 で形成した該有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層上に有機酸系のドーパントを含む導電性ポリマー層を形成した

後、本処理により有機酸系のドーパントを含有する導電性ポリマー層をさらに形成することを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

【請求項 29】 前記前処理が、前記重合反応により導電性ポリマー層を形成する操作を複数回繰り返すことを特徴とする請求項 23 ないし 28 いずれかに記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 30】 前記前処理における多孔体の前記溶液温度より高い温度に保持する方法が、多孔体内部に接続するリード部分を熱伝導媒体として加熱することを特徴とする請求項 23 ないし 29 いずれかに記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 31】 前記本処理が、モノマーと酸化剤とドーパントとを含む溶液中に前記前処理をした弁金属多孔体を浸漬し、前処理により形成された導電性ポリマー層上に、重合反応によりドーパントを含む導電性ポリマー層を形成することを特徴とする請求項 23 ないし 30 いずれかに記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 32】 前記本処理が、少なくともいずれか一方にドーパントを含有させたモノマー溶液と酸化剤溶液とに前記前処理を施した弁金属多孔体を交互浸漬し、前記前処理により形成された導電性ポリマー層上に、重合反応によりドーパントを含む導電性ポリマー層を形成することを特徴とする請求項 23 ないし 30 いずれかに記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 33】 前記本処理が、前記重合反応により前記ドーパントを含む導電性ポリマー層を形成する操作を複数回繰り返すことを特徴とする請求項 31 又は 32 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 34】 前記モノマーが複素環式五員環化合物若しくはその誘導体である請求項 1 から 33 いずれかに記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 35】 前記ドーパントもしくは前記有機酸系のドーパントが、アーリルスルホン酸イオン若しくはアーリルリン酸イオンである請求項 1 から 33 いずれかに記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 36】 前記弁金属が、アルミニウム若しくはタンタルである請求項 1 から 33 いずれかに記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 37】 請求項 1 ないし 36 いずれかに記載の導電性高分子層の形成方法を用いて製造した電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアルミニウムやタンタルなどの弁金属を用いた電解コンデンサおよびその製造方法に関し、特に、陰極として導電性高分子層を用いた電解コンデンサおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、アルミニウムやタンタルなどの弁金属を用いた電解コンデンサは、弁金属多孔体を陽極素子とし、この弁金属の酸化物皮膜を誘電体層として多孔体の空孔表面及び外部表面に形成し、陰極には電解質溶液や無機固体電解質を用い、それぞれ陽極、陰極に接続するリード部を設け、外装を形成するのが一般的であった。たとえばアルミニウム電解コンデンサでは有機酸を含む有機溶媒等が陰極として用いられ、タンタル電解コンデンサでは二酸化マンガンを陰極に用いられてきた。

【0003】昨今、回路のデジタル化に対応して電子部品の高周波応答性が要求され、電解コンデンサにおいても低抵抗化による高周波応答性の向上が要求されている。このような状況の中で、電導度の良い導電性高分子化合物を電解コンデンサの陰極用固体電解質として用いることが検討され、開発されてきた。

【0004】一般的に導電性高分子は、ピロールやチオフェンなどのモノマーを電解酸化重合法あるいは化学酸化重合法により重合して導電性を有するポリピロールやポリチオフェンとして形成される。また、導電性高分子の電子伝導性をさらに向上させるためにドーパントアニオンを配位させるのが一般的であり、ドーパントが共存する溶液中でモノマーの重合を行うのが一般的である。このドーパントには各種アニオン（塩素イオン、硫酸イオン、有機酸イオン等）が用いられるが、工業的には形成後の導電性高分子層中からの脱ドーパントを抑制する目的で、立体障害が大きくポリマー中を動きにくい分子構造を有する有機酸系のアニオンが多く用いられる。

【0005】電解コンデンサは、その構造上の特徴として多孔質弁金属の空孔表面に酸化皮膜を形成し、その酸化物皮膜を誘電体層とし、芯に残った弁金属を陽極としている。従って、この多孔体に陰極を形成する場合、非常に入り組んだ多孔体の空孔表面を効率よく導電性高分子層で覆う必要がある。この点において、電解酸化重合法により形成する場合は、緻密な膜状に導電性高分子層が生成され、その膜自体は低抵抗で良質なものが得られるが、多孔体の内部の空孔まで十分に導電性高分子が形成されず、誘電体層の被覆面積不足により本来の容量を引き出せないという欠点を有している。

【0006】一方、化学酸化重合法は、多孔体の内部の空孔まで導電性高分子が形成されやすいという特長を有するので工業的に利用されることが多い。一般に化学酸化重合法では、米国特許USP4697001に示されるように、モノマーと重合用の酸化剤の反応により導電性高分子の形成を行う。従って、その形成速度は両者の衝突確率に依存する。コンデンサのように導電性高分子を形成するための基体が多孔体の場合、一般には、モノマー溶液と酸化剤溶液との交互浸漬により、いずれかを空孔内に含ませた基体に他方を接触させ、空孔内に導電性高分子を重合生成させる方法が行われている。また、

場合によってはモノマーと酸化剤の両者を含む溶液を多孔体に含浸させ、多孔体空孔内部に導電性高分子を重合生成させる方法も採られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、導電性高分子の形成速度は、モノマーと酸化剤との衝突確率すなわちその存在確率に依存するがゆえに、化学酸化重合法を利用してモノマー液と酸化剤液とに交互浸漬を行うことにより導電性高分子を形成する場合、細孔深部および多孔体中心付近の空孔表面における導電性高分子の形成速度が多孔体表面近傍及び外部表面における導電性高分子の形成に比してかなり緩やかとなり、内部まで完全に導電性高分子層で被覆し本来の容量を完全に引き出すには、非常に処理時間あるいは処理回数が必要となる。場合によっては、多孔体外部表面に連通する空孔通路が先に導電性高分子層で閉じられてしまい、結果的に深部および中心部まで均質に導電性高分子層で被覆できないという問題があった。

【0008】さらに、モノマー液と酸化剤溶液とに交互浸漬を行うことにより化学酸化重合法で導電性高分子を形成する場合、コンデンサ素子多孔体の空孔内部で導電性高分子を反応形成する際に、多孔体外部の反応槽内にも先に含浸させた液（モノマー溶液あるいは酸化剤溶液）が流出し、反応槽においても導電性高分子が形成され、コンデンサ多孔体に収率よく導電性高分子層を形成することが困難であった。

【0009】また、モノマーと酸化剤両者を含む反応溶液を多孔体に含浸させる方法では、反応溶液を調合した時から重合反応が開始し、多孔体内部に十分な反応活性を保持したまま溶液を導入するのが困難なため、中心部および細孔深部にまで均質に導電性高分子層で被覆できないという問題点があった。さらに、最大の問題は調合した反応溶液の活性時間が短いので保管困難であり、工業的には適さないということである。

【0010】これに対し、反応溶液の濃度を低濃度にして反応速度を低減させることにより、長時間反応活性を保持することができ、ある程度多孔体中心部および細部にまで導電性高分子層を形成でき、かつある程度の時間の保管も可能となるが、1回の反応あたりの導電性高分子形成量が少なく、内部まで完全に導電性高分子層で被覆し本来の容量を完全に引き出すには、非常に処理回数が必要となる。このように、化学酸化重合法においても、コンデンサ多孔体の内部の空孔にまで効率よく導電性高分子層を形成し完全に設計容量を引き出すことが困難であった。

【0011】本発明の目的は、以上のような課題を解決し、導電性高分子をコンデンサの多孔体の内部の空孔にまで収率よくかつ効率よく形成し、目的容量を容易に達成する方法および容量達成率の高い電解コンデンサを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の電解コンデンサの製造方法は、弁金属からなる陽極と、陽極表面の弁金属の酸化物層から成る誘電体層と、該誘電体層表面に形成された導電性高分子層から成る陰極を具備した電解コンデンサを製造する方法であるが、前記導電性高分子層がそのモノマーを重合可能な酸化剤とドーパントを含む溶液中で化学酸化重合法により形成する方法に関するものであり、多孔体外部の反応槽における導電性高分子形成量を低減し、多孔体内部および表面への導電性高分子付着形成量を増加させる方法に関するものである。

【0013】その特徴は、第1の方法においては、その導電性高分子層を形成する方法が、反応速度が遅い状態に保たれたモノマーと酸化剤とドーパントとを含む溶液中に、誘電体層を形成した弁金属多孔体を浸漬し、その後前記多孔体を前記溶液中に浸漬したまま、多孔体又は多孔体内部の温度を多孔体外部の前記溶液温度より高くすることにより、多孔体内部の重合反応を外部の重合反応より速くして多孔体内部の誘電体層上に優先的に導電性高分子層を形成することにある。

【0014】また、第2の方法として、本発明には、前記導電性高分子の形成方法において、まず反応速度が遅い状態に保ったモノマーと酸化剤とドーパントを含む溶液中に、前記誘電体層を形成した弁金属多孔体を浸漬し多孔体内部に溶液を含浸させた後、多孔体を溶液より引き上げ、前記溶液温度より高い温度に保持して重合反応を促進させることにより多孔体内部の空孔内、特に中心部の空孔に導電性高分子層を優先的に形成するものを含む。

【0015】また、好ましくは上述の方法において、多孔体温度を前記溶液温度より高い温度に保持する加熱方法として、多孔体内部に接続するリード部分を熱伝導媒体として加熱することの特徴とするものである。

【0016】また、第3の方法として、本発明には、前記導電性高分子の形成方法において、前記誘電体層を形成した弁金属多孔体をあらかじめ反応用の素子ケースに収容した後、少なくともいずれか一方にドーパントを含有させたモノマー溶液と酸化剤溶液とを、反応用の素子ケースに同時あるいは混合後反応活性が低下する前に注入することにより、反応溶液の活性を高く保持した状態で溶液を多孔体内部まで充分含浸させて導電性高分子層を形成すると同時に、反応用の素子ケースを設けることにより反応空間を限定し、多孔体部以外での導電性高分子形成量を低減するものを含む。

【0017】さらに、前記ドーパントの少なくとも一種が有機酸系のドーパントである場合、好ましくは前記多孔体に導電性高分子層を形成する際に、まず前処理として、有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子層を多孔体内部の誘電体層上に形成し、その後本処理とし

て、その層上に有機酸系のドーパントを含む導電性高分子層を上述の第1、第2および第3の三つの方法のいずれかにより形成するものを含む。

【0018】また、本発明に係る電解コンデンサの製造方法は、さらに簡便な導電性高分子層の形成方法として、上述の第1及び第2の二つの方法のいずれかを前処理として施して予め多孔体中心部近傍の誘電体層上にドーパントを含む導電性高分子層を形成した後、本処理として従来の交互浸漬法等によりドーパントを含む導電性高分子層を前記前処理にて形成した導電性高分子層上にさらに形成するものである。

【0019】前記ドーパントの少なくとも一種が有機酸系のドーパントである場合、上述の第1及び第2の二つの方法のいずれかを前処理として施す際の重合反応溶液としてモノマーと酸化剤とを含み有機酸系のドーパントを含まない溶液を用いて、上述の加熱法により有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子層を前記誘電体層上に形成した後、本処理として従来の交互浸漬法等により有機酸系のドーパントを含む導電性高分子層を前記有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子層上に形成するものである。

【0020】さらに、前記ドーパントの少なくとも一種が有機酸系であるドーパントを利用する場合、本発明には、上述の第1及び第2の二つの方法のいずれかを前処理として施す際に、第1の前処理として重合反応溶液としてモノマーと酸化剤とを含み有機酸系のドーパントを含まない溶液を用いて、上述の加熱法により有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子層を前記誘電体層上に形成した後、第2の前処理として重合反応溶液としてモノマーと酸化剤と有機酸系のドーパントを含む溶液を用いて、上述の加熱法により有機酸系のドーパントを含む導電性高分子層を前記第1の前処理で形成した該有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子層上に形成した後、本処理として従来の交互浸漬法等により有機酸系のドーパントを含む導電性高分子層をさらに前記有機酸系のドーパントを含む導電性高分子層上に形成するものを含む。

【0021】また、本発明には、上述の製造方法を用いて形成した電解コンデンサが包含される。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の電解コンデンサは、陽極が弁金属の多孔体であり、誘電体層が弁金属の酸化物層であり、陰極がドーパントを含む導電性高分子層からなるものである。本発明において、陽極は、弁金属の多孔体内部には外部表面に連通する多数の空孔ないし細孔を有して、陽極表面積が著しく拡大され、本発明において、陽極を成す弁金属には、例えば、アルミニウムやタンタルが好ましく使用される。誘電体層は、多孔体内部の空孔表面も含めた陽極表面に形成された非常に薄い酸化皮膜である。

【0023】導電性高分子層は、内部の空孔も含めて誘電体層上に被着されて、陰極とされる。陰極を成す導電性高分子層は、そのモノマーを重合可能な酸化剤とドーパントとを含む溶液中で化学酸化重合法により形成するものである。モノマーには、そのポリマーが導電性を示すものから選ばれ、例えば、複素環式5員環化合物のなかから、好ましくは、ピロール、チオフェン、3-アルキルチオフェン、イソチアナフテンなどが利用される。

【0024】重合に使用される溶液は、導電性ポリマーの成分である上記のモノマーと、重合用の酸化剤(例えば、過酸化水素、硫酸鉄(III)などの第二鉄イオンなど)と、さらに、ドーパントを含有させる場合については、ドーパントとを含む。

【0025】ドーパントは、導電性ポリマーの導電率を更に高めるために付加される。無機酸系ドーパントとして、塩素イオンや硫酸イオン等各種アニオンを利用することができるが、無機酸系ドーパントは、形成後の処理で水中に溶出などにより逃散する惧れがある。そこで、導電性高分子層中からの脱ドーパントを抑制する目的で、立体障害が大きくポリマー中で動きにくい分子構造を有する有機酸系のアニオンを利用するのが好ましい。特に、上記の導電性ポリマーに対しては、アルキルナフタレンスルホン酸などのアーリルスルホン酸イオン、アーリル燐酸イオンが利用することが好ましく、そのNa塩、その他アルカリ塩などの形で溶液中に添加することができる。

【0026】第1の製造方法は、この溶液中に、予め誘電体層を形成した弁金属多孔体を浸漬し、そのまま一定時間、多孔体あるいは多孔体内部の温度を多孔体外部の前記溶液温度より高く保持するものである。この方法により、多孔体の空孔に含浸されたモノマーの化学酸化重合の反応速度だけを外部の重合反応速度より速くして、空孔内のポリマーの形成を促進するのである。

【0027】以上の方法により、従来は多孔体表層部における導電性高分子層の形成が非常に速く、内部の空孔内における導電性高分子層の形成が不十分なために、コンデンサは多孔体の表面と内部空孔表面との全面積から期待される容量の70%程度しか達成されなかったのであるが、本発明の製造方法によれば、多孔質の多孔体内部への導電性高分子層の形成速度が表層部における形成より促進され、誘電体層の十分な被覆によりコンデンサとしての容量達成率を90%程度まで向上させることができる。

【0028】また、第2の方法において、化学酸化重合法で導電性高分子層を形成する方法が、モノマーと酸化剤とドーパントとを含む溶液中に前記誘電体層を形成した弁金属多孔体を浸漬し多孔体内部に溶液を含浸させた後、多孔体を溶液より引き上げ、前記溶液温度より高い温度に保持して重合反応を促進させることもなされる。

【0029】この方法によれば、多孔体の空孔内に保持

されたモノマーを外部へ流出させることなく効率良く空孔内で重合させてポリマーを充足させることができ、誘電体層の十分な被覆により90%程度の容量を達成できる。この際、浸漬する溶液の温度を冷却することにより引き上げ時との温度差を設けてもよく、引き上げ時における素子温度を強制加熱することにより浸漬時との温度差を設けてもよく、あるいはその両者とも行ってもよい。特に、第1、2いずれの方法においても素子を強制加熱する場合は、多孔体内部に通じるリード部分を加熱する方法が好ましい。例えば、図1に示すように、多孔体1に予めリード2を内部に埋め込んで、しかも他端を表面10から突出させて成形した構造の場合、上記の如く浸漬したあと、多孔体内部に通じる該突出したリード2を介して加熱を行う。この場合、埋設されたリード2の近傍すなわち多孔体中心部11より導電性高分子形成反応が促進され、さらに内部の被覆性が向上する。

【0030】また、第2の方法においては多孔体に溶液を含浸させた後引き上げるため、溶媒の揮散が速くなる。従って、導電性ポリマーの形成は、溶媒蒸気中で行うのが、溶媒の乾燥速度を緩やかにし、溶媒乾燥による導電性高分子の形成阻害を抑制することができる。このとき、前記溶媒蒸気の蒸気分圧が保持温度における該溶媒の飽和蒸気圧の70%以上の雰囲気であることが好ましく、これにより、十分その効果が認められる。

【0031】以上の第1の製造方法において、多孔体内部の温度を前記多孔体外部の溶液温度より10℃以上高く保持することにより多孔体内部での反応を外部での反応のほぼ2倍以上の反応速度にすることが好ましい。このように反応速度を制御することにより、多孔体内部に効率よく導電性ポリマーを析出させることができる。

【0032】また、第2の方法において、多孔体を引き上げ後に加温により重合反応を促進させて効率良くモノマーを重合させるために、前記浸漬する溶液中では、反応が発生しないことが望ましい。しかし、反応をほぼ完全に抑えるためには約-40℃以下の低温にする必要があり、工業的には不可能である。そのため、約1時間で溶液を使いきるとして、約90%を使用するためには、1時間あたりのポリマー析出重量を配合モノマー重量に対して10%以下に制御しておくことが好ましい。このためには、溶液中のモノマー及び酸化剤の濃度を定めて、溶液の温度を低温に保持するのがよい。このように溶液中のポリマー析出速度を規制しておくことにより、多孔体内部でのポリマー析出効率を有効に高めることができるのである。

【0033】また、第3の製造方法は、化学酸化重合法による前記導電性高分子の形成方法が、前記誘電体層を形成した弁金属多孔体をあらかじめ反応用の素子ケースに収容した後、少なくともいずれか一方にドーパントを含有させたモノマー溶液と酸化剤溶液とを、前記素子ケースに同時あるいは混合後反応活性が低下する前に注入

するものである。この方法により、反応空間を限定することができる。ケースがない場合に比較して、仕込みモノマー重量に対する多孔体への付着ポリマー重量比が向上し、収率よく誘電体皮膜上に導電性ポリマーを形成することができる。かつ、反応溶液の活性を高く保持した状態で溶液を多孔体内部まで充分含浸させることができ、多孔体の細孔深部および中心近傍の空孔内部にも効率よく導電性高分子層を形成することができ、誘電体層の十分な被覆により90%程度の容量を達成できる。

【0034】以上の第3の方法において、反応用の素子ケースにモノマー溶液と酸化剤溶液を、同時注入するよりも混合後注入する方が、多孔体内部に均質に導電性ポリマーが形成されるが、あらかじめ両者を混合しておく、多孔体内部に充分反応溶液が到達するまでに反応活性が低下する。そこで、反応用の素子ケースにモノマー溶液と酸化剤溶液とを混合後注入するまでのポリマー析出重量が、仕込みモノマー重量の10%以下になるように反応を制御あるいは混合後注入までの時間を短く制御することが好ましく、これにより、多孔体細孔深部および中心部まで反応活性を保持しながら反応溶液を含浸させることができ、多孔体内部に効率よく導電性ポリマーを析出させることができる。この反応制御は、モノマー溶液および酸化剤溶液を低温に保持することにより行っても、各々の溶液濃度を低下させて行ってもよいが、反応一回あたりのポリマー形成量を増加させるためには、低温保持するのが好ましい。

【0035】また、第3の製造方法において、モノマー溶液および酸化剤溶液を多孔体に含浸させた後、注入した溶液温度より高い温度に多孔体を保持することにより、反応が促進され導電性ポリマーを形成する処理時間の短縮が図れる。この際、高温に保持する方法として、陽極内部に通じる金属リードを介して加熱する方法が好ましく採用でき、これにより、さらに内部における誘電体層の導電性ポリマーによる被覆率が向上し、容量達成率を向上させることができる。さらに、第3の製造方法において、反応用の素子ケースの内容積を多孔体サイズの1倍を超え4倍以下にすることにより、全形成ポリマー重量に対する多孔体の誘電体皮膜上における導電性ポリマー形成量の比を20%以上にすることができ、収率を向上させることができる。

【0036】さらに、ドーパントの少なくとも一種が有機酸系のドーパントの場合、化学酸化重合法で導電性高分子層を形成する際に、まず前処理として、有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層を化学酸化重合法により予め形成するのが好ましい。有機酸系のドーパントを含む導電性ポリマー層は誘電体層への密着性および膜の緻密性が低い、この有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層は、それ自体が緻密均質な膜として空孔内を含む表面の誘電体層上に密着良く形成することができ、しかも、その後形成される上述の有機酸

系のドーパントを含むポリマー層との密着性が高い。そこで、上述の第1、第2および第3の方法を本処理として、この有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層上に有機酸系のドーパントを含む導電性ポリマー層を前記の液中加温法又は引き上げ加温法又は反作用素子ケースへの液注入法により形成する。これにより、弁金属多孔体の空孔内部まで誘電体層の被覆率を高くでき、かつ緻密で誘電体層との密着性の高い導電性高分子膜を形成することができる。このような前処理を含む方法により、非常に容量達成率が高く、低抵抗で周波数特性の良いコンデンサを得ることができるのである。この際、有機酸系以外のドーパントは、前処理時に含んでいても含んでいなくてもよい。

【0037】さらにまた、化学酸化重合法で導電性高分子層を形成する際に、まず前処理として、上述の加温方法を採用してドーパントを含む導電性高分子層を化学酸化重合法により形成し、多孔質の弁金属多孔体内部の空孔の誘電体層表面上の導電性高分子層による被覆率を向上させた後、本処理として従来の交互浸漬法等によりドーパントを含む導電性高分子層をさらに形成する方法も採用される。これにより、簡便に内部から多孔体表面まで導電性高分子層による被覆率が高い弁金属多孔体を形成でき、容量達成率の高いコンデンサを容易に得ることができる。

【0038】さらに、ドーパントの少なくとも一種が有機酸系のドーパントの場合、化学酸化重合法で導電性高分子層を形成する際に、まず前処理として、上述の加温方法を応用して、誘電体層表面に有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子層を化学酸化重合法により形成した後、本処理として従来の交互浸漬法等により有機酸系のドーパントを含む導電性高分子層を形成する方法も採用することができる。これにより、多孔質の弁金属多孔体の中心部近傍まで空孔内部の導電性高分子層による被覆率が高く、且つ誘電体層との密着性の高い導電性高分子膜を前記誘電体層上に簡便に形成することができ、簡便に、容量達成率が高く、周波数特性が良い品質の良いコンデンサを得ることができる。

【0039】また、ドーパントの少なくとも一種が有機酸系のドーパントの場合には、化学酸化重合法で導電性高分子層を形成する際に、まず第1の前処理として、上述の加温方法を応用して、誘電体層表面に有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子層を化学酸化重合法により形成した後、第2の前処理として、上述の加温方法を応用して、誘電体層表面に有機酸系のドーパントを含む導電性高分子層を化学酸化重合法により形成した後、本処理として従来の交互浸漬法等により有機酸系のドーパントを含む導電性高分子層をさらに形成する方法も採用することができる。これにより、多孔質の金属多孔体の中心部近傍から外部表面まで空孔内部の導電性高分子層による被覆率がさらに高く、且つ誘電体層との密着性の

高い導電性高分子膜を前記誘電体層上に形成することができ、本発明の製造方法の中で最も容量達成率が高く、周波数特性が良い品質の良いコンデンサを得ることができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。モノマー溶液の調製について、イソプロピルアルコールを 10 vol % 含有する水溶液に 0.05 mol/l となるようにピロールを溶解させて、モノマー溶液 I とした。また、イソプロピルアルコールを 10 vol % 含有する水溶液に 0.1 mol/l となるようにピロールを溶解させて、モノマー溶液 II とした。

【0041】酸化剤溶液の調製について、イソプロピルアルコールを 10 vol % 含有する水溶液に、酸化剤として硫酸鉄(III)を 0.05 mol/l、有機酸系のドーパントとしてアルキルナフタレンスルホン酸イオンを Na 塩の形で 0.03 mol/l となるように溶解させて、酸化剤溶液 I とした。

【0042】さらに、イソプロピルアルコールを 10 vol % 含有する水溶液に、酸化剤として硫酸鉄(III)を 0.1 mol/l、有機酸系のドーパントとしてアルキルナフタレンスルホン酸イオンを Na 塩の形で 0.05 mol/l となるように溶解させて、酸化剤溶液 II とした。

【0043】さらに、イソプロピルアルコールを 10 vol % 含有する水溶液に、硫酸鉄(III)を 0.05 mol/l となるように溶解させて、酸化剤溶液 III とした。イソプロピルアルコールを 10 vol % 含有する水溶液に、硫酸鉄(III)を 0.1 mol/l となるように溶解させて、酸化剤溶液 IV とした。

【0044】次に、タンタル粉末をリードとともに圧縮成形した後、焼成して 1.4 mm × 3.0 mm × 3.8 mm の多孔体を形成した後、タンタル多孔体の空孔表面および外部表面をリン酸水溶液中にて化成電圧 30 V で化成して酸化皮膜誘電体層を形成し、コンデンサ用の多孔体とした。

【0045】準備したコンデンサ用の多孔体の誘電体層上に、以下の化学酸化重合法により導電性高分子層を形成して陰極とし、さらに外部に陰極の集電体としてのリード板を設け導電性高分子層と集電体リード板との間をカーボンおよび銀層で接続し、タンタルリードを陽極端子とし、銀で接続したリード板を陰極端子とした電解コンデンサを形成した。多孔体内部の誘電体層の導電性高分子による被覆状態を破断面にて観察した。また、電解コンデンサとしての 120 Hz、1 kHz での静電容量を測定した。

【0046】実施例(1)

モノマー溶液 I と酸化剤溶液 I を 5℃ に保持して混合し、この混合液中に金属多孔体を浸漬し、リードを加熱してリードを介して多孔体を 30℃ に加熱して保持し、

ドーパントを含む導電性高分子層を多孔体の空孔内部および表面の誘電体層表面上に形成した。加熱した多孔体での重合速度は、溶液中での重合速度の約 4 倍であった。導電性高分子形成後、洗浄乾燥を行った。

【0047】実施例(2)

モノマー溶液 I と酸化剤溶液 I を 5℃ に保持して混合し、この混合液中に多孔体を浸漬し溶液を多孔体に含浸させた後、多孔体を溶液より引き上げ、相対湿度 80% の雰囲気中でリードを介して多孔体を 30℃ に加熱して保持し、ドーパントを含む導電性高分子層を多孔体の空孔内部および多孔体表面の誘電体層表面上に形成した。その後、洗浄乾燥を行い、この含浸と引き上げ加温および洗浄乾燥とから成る操作を 5 回繰り返した。

【0048】実施例(3)

反応用素子ケースに多孔体を収納して導電性高分子層を形成する方法を示す。図 2 は、素子ケース 3 に收容した多孔体 1 を示す。反応用素子ケース 3 の容積を多孔体 1 の体積の 2 倍とし、モノマー溶液 II と酸化剤溶液 II をあらかじめ 5℃ に保持して、混合し、即座に素子ケース 3 と多孔体 1 との間隙 31 に注入した。その後、反応用素子ケースごと多孔体を 30℃ に保持し、ドーパントを含む導電性高分子層を多孔体の誘電体皮膜上に形成した。その後、洗浄乾燥を行った。このケースを利用して、溶液混合注入と加温および洗浄乾燥とからなる操作を 5 回繰り返した。

【0049】実施例(4)

モノマー溶液 II と酸化剤溶液 IV を 5℃ に保持し混合し、この混合液中に多孔体を浸漬し、有機酸系のドーパントを含まない(硫酸イオンは含む)導電性高分子膜を多孔体の空孔内部および多孔体表面の誘電体層表面上に形成した後、洗浄乾燥を行った。その後、モノマー溶液 I と酸化剤溶液 I を 5℃ に保持し混合し、この混合液中に前記処理を施した多孔体を浸漬し、リードを介して多孔体を 30℃ に加熱しながら有機酸系のドーパントを含む導電性高分子層を有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子膜上に形成した。最後に再度洗浄乾燥を行った。

【0050】実施例(5)

モノマー溶液 I と酸化剤溶液 I を 5℃ に保持し混合し、この混合液中に多孔体を浸漬し溶液を多孔体に含浸させた後、多孔体を溶液より引き上げ、相対湿度 80% の雰囲気中でリードを介して多孔体を 30℃ に加熱し、ドーパントを含む導電性高分子層を多孔体の空孔内部および多孔体表面の誘電体層表面上に形成した後洗浄乾燥を行った。その後、モノマー溶液 II および酸化剤溶液 II への多孔体の交互浸漬と乾燥洗浄を 15 回繰り返すことによりさらに導電性高分子層を形成した。

【0051】実施例(6)

モノマー溶液 I と酸化剤溶液 III を 5℃ に保持し混合し、この混合液中に多孔体を浸漬し溶液を多孔体に含浸させた後、多孔体を溶液より引き上げ、相対湿度 80%

の雰囲気中でリードを介して多孔体を30℃に加熱し、有機酸系のドーパントを含まない（硫酸イオンは含む）導電性高分子膜を多孔体の空孔内部および多孔体表面の誘電体層表面上に形成した後洗浄乾燥を行った。その後、モノマー溶液IIおよび酸化剤溶液IIへの多孔体の交互浸漬および洗浄乾燥を15回繰り返すことにより有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子膜上に有機酸系のドーパントを含む導電性高分子層を形成した。

【0052】実施例（7）

第1の前処理としてモノマー溶液Iと酸化剤溶液IIIを5℃に保持し混合し、この混合液中に多孔体を浸漬し溶液を多孔体に含浸させた後、多孔体を溶液より引き上げ、相対湿度80%の雰囲気中でリードを介して多孔体を30℃に加熱し、有機酸系のドーパント（硫酸イオンは含む）導電性高分子膜を多孔体の空孔内部および多孔体表面の誘電体層表面上に形成し、洗浄乾燥を行った。その後、第2の前処理としてモノマー溶液Iと酸化剤溶液Iを5℃に保持し混合し、この混合液中に多孔体を浸漬し溶液を多孔体に含浸させた後、多孔体を溶液より引き上げ、相対湿度80%の雰囲気中でリードを介して多孔体を30℃に加熱し、有機酸系のドーパ

ントを含む導電性高分子膜を有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子膜上に形成し、洗浄乾燥を行った。その後、本処理としてモノマー溶液IIおよび酸化剤溶液IIへの多孔体の交互浸漬および洗浄乾燥を15回繰り返すことによりさらに有機酸系のドーパントを含む導電性高分子層を形成した。

【0053】従来例（8）として、モノマー溶液IIおよび酸化剤溶液IIへの多孔体の交互浸漬および洗浄乾燥を15回繰り返すことによりドーパントを含む導電性高分子層を多孔体の空孔内部および多孔体表面の誘電体層表面上に堆積形成した。

【0054】以上のようにして作製した電解コンデンサの多孔体を破断し、その破断面で導電性高分子層の形成状態を観察した。従来例（8）では多孔体の中央部における導電性高分子による被覆性が不十分であるのに対し、本発明の方法である実施例（1）ないし（7）の方法においては中央部まで導電性高分子による被覆率が向上していることがわかった。

【0055】

【表1】

試料	前処理		本処理		静電容量 μF	
	モノマー	酸化剤	モノマー	酸化剤	120Hz	1kHz
実施例1	—	—	I	I	96.5	92.1
2	—	—	I	I	93.8	89.5
3	—	—	II	II	92.3	87.9
4	II	IV	I	I	101.5	100.3
5	I	I	II	II	102.5	99.7
6	I	III	II	II	100.3	99.0
7① ②	I I	II I	II	II	102.4	101.2
従来例8	—	—	II	II	76.3	72.3

【0056】また、電解コンデンサの静電容量の測定結果を表1に示す。本実施例で用いた多孔体は容量が100 μF 品になるよう設計製作されたものであるが、表1より明かなように従来例（8）では70%程度しか容量が達成しなかった。しかし、本発明の加熱方法および液注入法による実施例（1）、（2）、（3）においては90%以上容量を達成することができ、さらに前処理を施した実施例（4）、（5）、（6）、（7）においてはほぼ完全に容量を達成することができた。特に、周波数120Hzと1kHzでの容量の比較を行うと、前処理として有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子層を設けた実施例（4）、（6）、（7）は、高周波特性が非常に良く1kHzにおける容量減少が発生せず良好なコンデンサ特性を示した。特に第1の前処理として有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子層を形

成し、第2の前処理として有機酸系のドーパントを含む導電性高分子層を内部より優先的に形成した実施例

（7）では、容量達成、高周波特性ともに最も優れた特性を示した。

【0057】ここで、有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子層を設けた場合は、形成された導電性高分子層が膜状に均質に形成されていることが、走査電子顕微鏡による観察で確認された。本発明者らは、この均質な膜が誘電体層との密着性にすぐれ、かつ、導電性高分子層としての抵抗を非常に低下させることを確認した。従って、本発明の実施例（4）、（6）、（7）のように有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子層を予め誘電体層表面上に形成しておく、陰極が低抵抗となるため、高周波における容量引出率が向上したと推察される。

【0058】本実施例においては、モノマーとしてピロールを用いたが、本発明は、複素環式五員環化合物もしくはその誘導体であれば、その種類については限定されるものではない。また、本実施例ではアルキルナフタレンスルホン酸Na塩の形で有機酸系のドーパントを添加したが、他のアーリルスルホン酸イオンでも同様の効果が得られ、さらには、アーリルリン酸イオンを用いた場合の方が耐熱性のよい導電性高分子層が形成された。

【0059】本実施例(1)においては、多孔体あるいは多孔体内部の温度を多孔体外部の溶液温度より25℃高くしてその効果を確認したが、10℃以上高くすることで十分効果が確認された。また本実施例(1)においては、実際の多孔体内部での導電性高分子層の重合形成速度は外部における重合形成速度の4倍程度であったが、2倍以上に制御することで効果が確認された。

【0060】本実施例(2)においては多孔体引き上げ時の雰囲気蒸気圧の80%の溶媒蒸気を含む雰囲気(相対蒸気圧80%)としてその効果を確認したが、溶媒蒸気の相対蒸気圧が70%以上の雰囲気であれば十分その効果が認められた。また、本実施例(2)における浸漬する溶液中での1時間あたりのポリマー析出重量は、配合モノマー重量の5%程度であったが、10%以下に制御しておくことでかなり効率よく導電性高分子層が形成されることが確認された。

【0061】本実施例(3)においては、反応用素子ケースの内容積の大きさを多孔体サイズの2倍としたが、4倍以下であれば反応収率が良好であることが確認できた。また、本実施例(3)におけるモノマー溶液と酸化剤溶液を混合後、反応用素子ケースへの注入までのポリマー析出量は、仕込みモノマー重量に対し2%以下であったが、10%以下に反応制御することにより、十分効果が確認できた。

【0062】本実施例(4)においては、前処理として形成する有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子膜の形成を、酸化剤溶液とモノマー溶液を混合した溶液に多孔体を浸漬することにより行ったが、浸漬洗浄乾燥をくり返しても良く、また、酸化剤溶液およびモノマー溶液に多孔体の交互浸漬洗浄乾燥を1回またはくり返し行うことにより形成しても同様の効果が得られた。この場合酸化剤溶液およびモノマー溶液のうちどちらに先に浸漬するかは限定されるものではない。また、有機酸系のドーパントを含まない導電性高分子膜の形成を本発明の加熱法のいずれかを用いても同様の効果が得られた。また、本処理は本発明の加熱法および液注入法のいずれを用いても同様の効果が得られた。

【0063】また、本実施例(5)、(6)、(7)においては、本発明の加熱法による前処理後の本処理として形成する導電性高分子層の形成を、酸化剤溶液および

モノマー溶液に多孔体の交互浸漬洗浄乾燥を繰り返すことにより行ったが、この場合酸化剤溶液およびモノマー溶液のうちどちらを先に浸漬するかは限定されるものではない。また、酸化剤溶液とモノマー溶液を混合した溶液に多孔体を浸漬することにより形成しても同様の効果が得られた。また、前処理は本発明の加熱法のいずれを用いても同様の効果が得られた。また、本実施例においてはタンタル電解コンデンサについて示したが、弁金属の種類は限定されるものではない。

【0064】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、化成処理をし誘電体層を形成した陽極金属の多孔体に化学酸化重合法により導電性高分子層を形成する際に、浸漬した溶液中で又は引き上げ後に陽極の多孔体を加温することにより多孔体内部の空孔の誘電体層表面への導電性高分子層の重合形成を優先的に促進させ、多孔体中心部まで内部空孔表面の導電性高分子による被覆率を向上させることができる。

【0065】また、本発明によればモノマー溶液と酸化剤溶液を多孔体への注入と同時にあるいは直前に混合することにより、多孔体細孔深部まで導電性高分子による被覆率を向上させることができる。この際、反応用素子ケースを設けて反応空間を限定することにより、収率よく多孔体に導電性高分子を形成することができる。

【0066】以上により、収率および効率よくコンデンサとしての有効な電極面積を大きく確保して容量達成率を向上させることができ、部品歩留まりが向上する。

【0067】また、本発明によれば、予め有機酸系のドーパントを含まない導電性ポリマー層を誘電体層表面上に緻密な膜として形成してその上に有機酸系のドーパントを含む導電性ポリマー層を形成するので、導電性高分子層の一層の低抵抗化が図れ、容量達成率も高く、低抵抗で高周波特性の良い電解コンデンサを提供することができる。

【0068】さらに、本発明の導電性高分子層加熱形成法を前処理として採用することにより、その後の処理を従来形成法で行っても非常に優れた特性を得ることができ、製造方法としても非常に簡便に良好なコンデンサを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

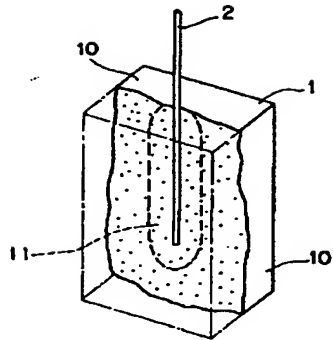
【図1】本発明の実施形態に使用する多孔体の部分切欠き斜視図。

【図2】本発明の一実施例におけるコンデンサ多孔体の反応用素子ケースへの収納状態を示す斜視図。

【符号の説明】

- 1 多孔体
- 2 リード
- 3 反応用素子ケース

【図 1】



【図 2】

